



TITLE:

高分子スルホン酸触媒によるエステル のケン化反応(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

小野, 友義

CITATION:

小野, 友義. 高分子スルホン酸触媒によるエステルのケン化反応. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211813>

RIGHT:

【251】

氏 名	小 野 友 義 お の とも よし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 98 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	高 分 子 ス ル ホ ン 酸 触 媒 に よ る エ ス テ ル の ケ ン 化 反 応

論文調査委員 (主 査) 教 授 桜 田 一 郎 教 授 岡 村 誠 三 教 授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、高分子スルホン酸触媒によるエステルのカン化反応と題し、緒言、11章ならびに総括からなっている。

緒言においては、この研究を行なうに至った動機がのべられている。すなわち、酵素は天然の高分子触媒であるが、著者は、その作用機構を知る目的をもって、基礎的な模型として合成高分子スルホン酸をとり上げ、最も簡単なエステルのカン化反応について研究を行なったわけである。

第1章から第3章までにおいては、高分子スルホン酸触媒による脂肪酸エステルのカン化反応が検討された。

第1章においては、種々のスルホン化度をもつポリスチレンスルホン酸触媒による数種の脂肪酸1価エステルのカン化反応が、まず純水中で行なわれた。その実験結果によれば、ポリスチレンスルホン酸は一般に塩酸より有効な触媒であり、その触媒効果はスルホン化度が低く、エステルの水溶性が低いほど大であった。また、反応温度の上昇および反応系へのアセトンの添加により、ポリスチレンスルホン酸の触媒効果は明らかに低下した。これらの結果から、ポリスチレンスルホン酸によるエステルのカン化の際には、ポリスチレンスルホン酸とエステルとの疎水性相互作用によりエステル分子がポリスチレンスルホン酸分子の近所に濃縮化されるために、塩酸触媒よりも大きい反応速度が得られるものであると推論し、その定量的取扱に対する簡単な理論式を提出した。

第2章においては、ポリスチレンスルホン酸を触媒として、分岐脂肪酸1価エステル、多価アルコール酢酸エステルおよび二塩基酸ジエステルのカン化反応が検討せられたが、いずれのエステルに対しても、ポリスチレンスルホン酸は塩酸よりも有効な触媒であった。

第3章においては、種々の構造をもつ高分子スルホン酸を触媒とする脂肪酸のエステルのカン化反応について実験が行なわれ。その結果によれば、高分子スルホン酸の触媒効果は、その種類により明らかに異なり、純水中においては、ビニルスルホン酸—スチレン共重合物のように疎水性基に富むものは、塩酸よ

りも明らかに大きい触媒作用を示し、他方、ポリビニルブチラールスルホン酸およびビニルスルホン酸—ビニールアルコール共重合物のように親水基に富むものは、塩酸とほぼ同程度の触媒効果しか示さなかった。

第4章から第9章までは、高分子スルホン酸触媒による芳香族エステルのカン化反応を検討したものである。

第4章においては、安息香酸メチルならびに、そのニトロ、クロロ、およびオキシ誘導体などについて研究が行なわれ、本質的には脂肪族エステルにおけると同様の結果が得られた。

第5章においては、高分子スルホン酸触媒によるオルトおよびパラアミノ安息香酸エチルのカン化反応がとり上げられた。カン化反応速度は、塩酸触媒の場合より大であったが、種々の実験の結果この場合には、エステルと高分子スルホン酸の間の疎水性相互作用が役割を演じるのではなく、触媒分子のスルホン酸基とアミノ安息香酸エステル分子のアミノ基との静電的相互作用によりエステルが高分子触媒付近に濃縮化されるために塩酸触媒の場合よりも大きい反応速度が得られるものであるとの推論が得られた。

第6章においては、酸触媒によるアミノ安息香酸エチルのカン化反応の動力学が種々の副反応をも考慮にいれて検討せられた。

第7章においては、種々の方法で製造せられたポリスチレンスルホン酸によるアミノ安息香酸エチルのカン化反応に関する実験が行なわれた。特に注目すべきは、このような静電的相互作用が役割を演じる場合には、ポリスチレンスルホン酸の触媒効果は、スルホン化度の上昇とともに大となるということであった。また本章における実験により、触媒高分子の立体構造により、触媒効果が異なることが明らかになった。

第8章および第9章においては、ポリビニルブチラールスルホン酸がパラアミノ安息香酸エチルのカン化に対しては、塩酸と同程度の触媒作用しか示さないが、オルトアミノ安息香酸エチル（アントラニル酸エチル）のカン化に対しては、塩酸あるいはポリスチレンスルホン酸などよりも有効な触媒であることを認め、その理由について考察した。

第10章においては、種々の高分子スルホン酸およびスルホン酸型界面活性剤の触媒作用について検討が行なわれた。触媒効果は、スルホン酸の種類により異なり、疎水性相互作用が役割を演じる純水中での酢酸ブチルのカン化反応に対しては、ポリアセナフチレンスルホン酸>ポリスチレンスルホン酸>ポリ— α —メチルスチレンスルホン酸>スチレン—スチルベン共重合物スルホン酸>ビニルスルホン酸—スチレン共重合物の順であり、含水アセトン中におけるアミノ安息香酸エチルのカン化の場合のように静電的相互作用が役割を演じる場合には、この順位は異なってくる。

第11章においては、橋かけポリスチレンスルホン酸によるエステルのカン化反応ならびに、橋かけポリスチレンスルホン酸によるエステルの吸着について実験が行なわれ、比較的橋かけ度の低い橋かけポリスチレンスルホン酸では、触媒作用の大きさはその付近へのエステルの吸着に基く濃縮化によりほぼ定量的に理解できることが示された。

論文審査の結果の要旨

合成高分子の触媒作用は、天然高分子触媒である酵素の作用とも関連して興味ある研究題目であるが、これに関する研究はすくなく、特に均一系において合成高分子の触媒作用を研究した報告の発表されたものは数個を数えるのみである。著者は合成高分子触媒としては種々の高分子スルホン酸を選び、また反応としては最も基礎的なエステル化のケン化を取り上げ、以下に述べるような興味ある結果を得た。

高分子スルホン酸を水に溶解した場合、高分子スルホン酸は解離するが、水素イオンは常に高分子スルホン酸の近所に存在する。したがって水素イオンを触媒とするケン化反応は、高分子の近所においてのみしか起り得ず、高分子と高分子の間には、ケン化反応が全く起り得ない領域が存在するはずである。これに反し、低分子スルホン酸触媒によるケン化反応は、水素イオンは、全反応系に均一に分配されていると考えることができる。このような観点からすれば、同一の平均水素イオン濃度で比較した高分子スルホン酸の触媒作用と、低分子のそれとは大いにその様相を異にするはずである。しかし多くの場合に、この両種触媒の外観上の作用はほぼ同様である。

著者は、高分子スルホン酸を用いるエステル化の際に、実際にケン化反応の起る空間は n 分の 1 に減少しているが、水素イオン濃度は n 倍高く、そのために外観的には低分子触媒を用いる場合と同様の結果になるものと推定し、さらに進んで、もしエステルが触媒たる高分子に吸着され、高分子付近の濃度が高くなればケン化速度が増大するであらうとの考えのもとに多数の実験を行ない、その考えを立証することができた。

著者の研究によれば、エステルが高分子スルホン酸に吸着結合されるには 2 個の機構があり、その一つはエステル分子と高分子触媒分子の間の疎水性相互作用であり、他は遊離のアミノ基などをもつ芳香族エステルに見られる静電的相互作用である。

以上のように、この論文は、高分子触媒の作用機構に関し、基礎的に重要な事実を解明したものであり、学術上ならびに工業上寄与するところ多く、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。